

Dinitrobenzoesäure in eine Amidosäure überzuführen, wodurch vielleicht eine der von Griess entdeckten und in diesen Berichten¹⁾ erwähnten Diamidobenzoesäuren entstehen könnte. Ich gedenke diesen Versuch in nächster Zeit auszuführen.

Stuttgart, I. chem. Laboratorium.

Correspondenzen.

76. H. Schiff, aus Florenz, den 13. Februar 1875.

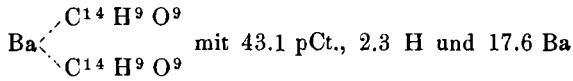
Im Jahresbericht pro 1874 der önologischen Station zu Asti giebt J. Macagno folgende Methode zur Bestimmung von Glycerin und Bernsteinsäure im Wein. Ein Liter Wein wird mit frisch bereitetem Bleioxydhydrat digerirt und mit demselben im Wasserbade abgedampft. Nach Zusatz einer weiteren, kleinen Menge von Bleioxyd zieht man mit absol. Weingeist aus, behandelt die weingeistige Lösung mit Kohlensäure, filtrirt vom gefällten Bleicarbonat und erhält dann beim Eindunsten fast reines Glycerin. Die mit Alkohol extrahirten Bleisalze werden mit einer 10 proc. wässrigen Lösung von Ammoniumnitrat ausgekocht, die Lösung durch H^2S entbleit, nach dem Wegkochen des H^2S genau mit NH^3 neutralisirt und durch Eisenchlorid gefällt. In dieser Weise soll alle Bernsteinsäure als Eisensalz erhalten werden. Nach der Verbrennung des Salzes wird aus dem Eisengehalt die Bernsteinsäure berechnet. Nach diesem Verfahren fand sich in verschiedenen Weinen 5—6 p. m. Glycerin und 1—2 p. m. Bernsteinsäure. Bei grösserem Alkoholgehalt wurde im Allgemeinen auch grösserer Gehalt an den genannten beiden Stoffen gefunden.

Zur Bestimmung des Gerbstoffs schlägt E. Grassi (l. c.) vor, die mit Weingeist versetzte Flüssigkeit durch Aetzbaryt zu fällen. Wird der Niederschlag mit gesättigter Lösung von Salmiak oder Ammoniumnitrat erwärmt, so bleibt nach dem Erkalten nur Baryumtannat ungelöst. Letzteres wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst und der Gerbstoff in dieser Lösung durch Kaliumpermanganat titirt. Die nur 1 p. m. starke Permanganatlösung ist bezüglich ihres Wirkungswerthes empirisch auf ein käufliches Tannin titirt. Grassi verbindet diese Bestimmung mit einer bereits beschriebenen Methode zur Bestimmung des Weinfarbstoffs (vgl. diese Ber. VII, p. 359). Nur bringt er für je 1 Gwth. verbrauchten Permanganats statt der früheren 1.5 jetzt nur 1.1 Gwth. Farbstoff in Rechnung. In beiden Bestimmungen stimmen die berechneten Resultate nicht mit der angegebenen Titerstellung des Permanganats überein.

¹⁾ Diese Berichte VII, S. 1227.

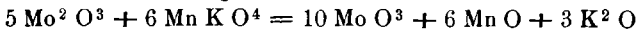
E. Grassi hat bei dieser Gelegenheit ein mittelst Tannin in der angegebenen Weise erhaltenes und bei 90° getrocknetes Baryumtannat analysirt und darin:

44.6 pCt. C, 2.0 pCt. H und 18.1 pCt. Ba gefunden. Auf Digallussäure $C^{14}H^{10}O^9$ bezogen, würde dies sehr nahe der Formel:



entsprechen (vgl. Annalen d. Chem. 175, S. 169).

J. Macagno (l. c. auch Gazz. chim. IV, p. 567) fällt zur volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure letztere als Ammoniumphosphomolybdat, reducirt darin die MoO^3 durch Zink und Schwefelsäure zu Mo^2O^3 , oxydirt dieses nach Entfernung des Zinks durch Kaliumpermanganat auf's neue zu MoO^3 , und berechnet die Menge MoO^3 aus dem verbrauchten Permanganat. Für je 90 Th. MoO^3 bringt er dann, einer von ihm berechneten mittleren Zusammensetzung des Ammoniumphosphomolybdats entsprechend, 3 Theile P^2O^5 in Rechnung. — Der Autor hat die dieser Methode als Basis dienenden Zwischenreactionen nicht quantitativ untersucht und die bei rein empirischen Bestimmungen verbrauchte Menge von Permanganat stimmt mit der von der Gleichung:



verlangten Menge auch nicht einmal annähernd überein. Berechnet man die anscheinend ausgezeichnet gut stimmenden Resultate auf Grundlage der Angaben des Autors, so ergibt sich ein Ausfall von mindestens 35 pCt. Phosphorsäure selbst dann, wenn man statt des angenommenen Verhältnisses zwischen MoO^3 und P^2O^5 90:3 auch das Maximum 90:4 in Rechnung bringt.

Zu diesen Berechnungen bin ich durch den Umstand veranlasst worden, dass ich selbst vor längerer Zeit (1858) und zu ähnlichem Zwecke die Reduction der MoO^3 quantitativ studirt hatte. Ich habe mich damals sehr bald überzeugt, dass diese Reaction keine brauchbare Methode zu quant. Bestimmungen abgeben kann. Eine Reduction zu MoO^2 oder Mo^2O^3 wird nur durch lange dauernde, schwache Einwirkung erzielt. Bei rascher Reduction in kürzerer Zeit hat man stets Gemenge von intermediären Oxyden vor sich, selbst dann, wenn die Masse gleichförmig dunkelbraun erscheint. Diese Thatsache wird auch durch die Versuche Macagno's vollständig bestätigt, sobald man dieselben nach den vorliegenden Angaben richtig berechnet. Dieselben stimmen annähernd nur in dem Falle einer unregelmässigen Reduction zu intermediären Oxyden, welche auf ein Mol. Mo^2O^3 noch 1, 2 oder 3 Mol. MoO^3 enthielten.

Im Anschluss an frühere Untersuchungen von Kuhlmann hat

L. Pesci (Enciclopedia chim.) einige Versuche über die Rolle des Eisenoxyds bei der Salpeterbildung angestellt, namentlich bezüglich des Verhaltens des Eisenoxyds bei beschränktem Zutritt oder gänzlichen Abschluss der Luft. Als Ammoniakquelle diente ein breiförmiges Gemenge von Leim oder Albumin mit Aetzkali, in welches man Eisenoxyd einrührte und dann das Gemenge eine Woche lang bei 20—30° stehen liess. Bei Luftzutritt erfolgte die Bildung von Nitrit, ohne dass Reduction des Eisenoxyds nachweisbar war. Das gebildete Oxydul wird sogleich wieder durch den Sauerstoff der Luft oxydirt. War die Luft durch Kohlensäure verdrängt worden, so konnte eine geringe Reduction nachgewiesen werden. Eine reichlichere Reduction hatte statt, wenn man die Einwirkung unter einer Wasserschicht vor sich gehen liess. In mehreren frisch abgelösten Proben von Mauer- salpeter hat Pesci Nitrite nachweisen können. Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir, daran zu erinnern, dass Boettger bereits 1869 im käuflichen Rohsalpeter, und sogar auch im gereinigten, die Gegenwart von Nitriten nachgewiesen hat.

77. A. Henninger, aus Paris, 24. Februar 1875.

Akademie, Sitzung vom 8. Februar.

Hr. Lecoq de Boisbaudran zeigt, dass man, im Widerspruche zu den Angaben des Hrn. Gernez, bei 42° gesättigte Lösungen von Chromalaun auf — 20°, ja sogar auf — 38° abkühlen kann, ohne sie zum Krystallisiren zu bringen; die Lösungen müssen natürlich von jeder Spur festen Chromalauns oder eines anderen Alauns frei sein. Beim Abkühlen gefriert einfach das Wasser und nach dem Schmelzen des Eises findet man nicht die geringste Spur von Krystallen. Oeffnet man dagegen die zugeschmolzene Röhre, so krystallisirt die Flüssigkeit häufig freiwillig (durch Hineinfallen in der Luft schwebender Alaunsplitter), wenn nicht, so bringt das Hineinwerfen einer Spur Chromalauns immer eine Abscheidung von violetten Chromalaunkrystallen hervor. Wenn daher Hr. Gernez zur Stütze seiner Ansicht, dass grüner Chromalaun in Lösung sich nicht freiwillig in die violette Modification zurückverwandelt, angebt, dass die bei 42° gesättigte Lösung des violetten Salzes beim Abkühlen Krystalle liefert, so beruht dies auf einem Irrthum, und aus der Thatsache, dass alle grüne Lösungen beim Abkühlen nicht krystallisiren, lässt sich folglich nicht der Schluss ziehen, dass dieselben kein violettes Salz enthalten.

Die vorliegende Notiz, in der noch einige Prioritätsfragen erörtert werden, wird wohl der langen Debatte zwischen den HH. Gernez und Lecoq de Boisbaudran ein Ende setzen.